

PR

(115457C)

Teilübersetzung

(Offenlegung)

Entgegenhaltung 2:

JP Pat.-Offenlegung Nr. 05-294658 vom 09.11.1993

Anmeldung Nr. 04-094370 vom 14.04.1992

Anmelder: Furukawa Denki Kogyo K.K., Tokyo, Japan

Titel: Verfahren zur Herstellung von Glas auf Quarz-Basis

Ausführliche Erläuterung der Erfindung (Auszug):

.....

[0007]

Es ist generell bekannt, daß zur Reinigung eines porösen Glaskörpers Wärmebehandlung in Gegenwart von Chlorgas bei zumindest 800°C dient. Im Fall solcher poröser Glasformkörper, welche Formungshilfsmittel enthalten, haften jedoch eine erhebliche Menge Fremdstoffe, die im wesentlichen aus den Formungshilfsmitteln stammen, an der Oberfläche der den Glaskörper bildenden Siliciumdioxid-Teilchen an, so daß bei der Reinigung eines derartigen Glaskörpers durch unmittelbare Aufheizung auf eine Temperatur oberhalb 800°C diese an der Oberfläche anhaftenden Fremdstoffe in das Innere der Teilchen eindringen, was die Reinigung des porösen Formkörpers sehr erschwert.

[0008]

Andererseits ist die Methode bekannt, einen porösen Glasformkörper zunächst in einer Atmosphäre aus

Thionylchlorid und Sauerstoff bei 400°C zu reinigen und dann bei 1000°C weiter zu reinigen (vgl. Glastechn. Ber., Vol. 60, Nr. 4 (1987), S. 125-132). Auch in diesem Verfahren ist es jedoch schwierig, aus dem porösen, Formungshilfsmittel enthaltenden Glasformkörper ein transparentes Glas zu gewinnen.

.....

[0017]

[Wirkung]

Erfindungsgemäß wird zuerst Wärmebehandlung in einer Sauerstoff und Chlorgas enthaltenden Atmosphäre bei 400 bis 800°C durchgeführt, wodurch sowohl die Formungshilfsmittel im porösen Glasformkörper als auch die in den Formungshilfsmitteln und Quarzglaspulvern enthaltenen Fremdstoffe, insbesondere Alkali- und Erdalkalimetalle, und Übergangsmetalle entfernt werden. Hierbei werden also an den Quarzglaspulverteilchen des Formkörpers anhaftende Fremdstoffe eliminiert, so daß sie insbesondere auch an deren Oberflächen nicht mehr anhaften. Hierbei wird andererseits verhindert, daß aus der Vorrichtung usw. stammende Fremdstoffe an den Oberflächen zur Anhaftung kommen. Anschließend wird übliche Wärmebehandlung, d. h. Behandlung in einer chlorhaltigen Atmosphäre bei 800°C oder mehr, durchgeführt, wodurch der Reinigungseffekt weiter erhöht wird.

.....

## PRODUCTION OF QUARTZ-BASED GLASS

Patent Number: JP5294658  
Publication date: 1993-11-09  
Inventor(s): HIHARA HIROSHI; others: 03  
Applicant(s): FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE  
Requested Patent: ☒ JP5294658  
Application Number: JP19920094370 19920414  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C03B37/012; C03B20/00; G02B6/00  
EC Classification:  
Equivalents:

---

### Abstract

---

**PURPOSE:**To provide a method for producing quartz-based glass in which the high-purity quartz-based glass can be produced from a porous glass compact formed by using a forming assistant.

**CONSTITUTION:**The objective quartz-based glass is produced. In the process, a porous glass compact containing a forming assistant is initially heat-treated at a temperature within the range of 400-800 deg.C in an atmosphere containing chlorine and oxygen and further heat-treated at  $\geq 800$  deg.C temperature in an atmosphere containing the chlorine.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

JP1993294658A

1993-11-9

**Bibliographic Fields**

**Document Identity**

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平 54968 5

(43)【公開日】

平成 年( 993 ) 月 9 日

**Public Availability**

(43)【公開日】

平成 年( 993 ) 月 9 日

**Technical**

(54)【発明の名称】

石英系 ガスの製造方法

(51)【国際特許分類第 5 版】

C03B 37/012 Z

20/00

G02B 6/00 356 A 7036-2K

【請求項の数】

【全頁数】

5

**Filing**

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平 49 年 7 月 7 日

(22)【出願日】

平成 年( 992 ) 4 月 14 日

**Parties**

**Applicants**

(71)【出願人】

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 5 - 294658

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1993 (1993) November 9 days

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1993 (1993) November 9 days

(54) [Title of Invention]

**MANUFACTURING METHOD OF QUARTZ-BASED GLASS**

(51) [International Patent Classification, 5th Edition]

C03B 37/012 Z

20/00

G02B 6/00 356 A 7036-2K

[Number of Claims]

1

[Number of Pages in Document]

5

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 4 - 94370

(22) [Application Date]

1992 (1992) April 14 days

(71) [Applicant]

JP1993294658A

1993-11-9

【識別番号】

[Identification Number]

000005290

【氏名又名称】

[Name]

古河電気工業株式会社

FURUKAWA ELECTRIC CO. LTD. (DB 69-055-3763 )

【住所又居所】

[Address]

東京都千代田区丸の内2丁目1番1号

Tokyo Prefecture Chiyoda-ku Marunouchi 2-6-1

Inventors

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

日原 弘

Hiroshi Nichihara

【住所又居所】

[Address]

東京都千代田区丸の内2丁目1番1号 古河電気工業株式会社内

Inside of Tokyo Prefecture Chiyoda-ku Marunouchi 2-6-1  
Furukawa Electric Co. Ltd. (DB 69-055-3763 )

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

八木 健

Yagi health

【住所又居所】

[Address]

東京都千代田区丸の内2丁目1番1号 古河電気工業株式会社内

Inside of Tokyo Prefecture Chiyoda-ku Marunouchi 2-6-1  
Furukawa Electric Co. Ltd. (DB 69-055-3763 )

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

佐藤 継男

Sato Tsugio

【住所又居所】

[Address]

東京都千代田区丸の内2丁目1番1号 古河電気工業株式会社内

Inside of Tokyo Prefecture Chiyoda-ku Marunouchi 2-6-1  
Furukawa Electric Co. Ltd. (DB 69-055-3763 )

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

吉田 和昭

Yoshida Kazuaki

【住所又居所】

[Address]

東京都千代田区丸の内2丁目1番1号 古河電気工業株式会社内

Inside of Tokyo Prefecture Chiyoda-ku Marunouchi 2-6-1  
Furukawa Electric Co. Ltd. (DB 69-055-3763 )

Agents

(74)【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【弁理士】

[Patent Attorney]

【氏名又名称】

[Name]

鈴江 武彦

Suzue Takehiko

**Abstract**

(57)【要約】

## 【目的】

成形助剤を用いて成形された多孔質ガラス成形体から高純度石英系ガラスを得ることを目的とする。

## 【構成】

石英系ガラスを製造するにあたりまず成形助剤を含んだ多孔質ガラス成形体に対し塩素及び酸素を含有する雰囲気中で400~800 deg Cの範囲の温度で加熱処理を施しさらに塩素を含有する雰囲気中で800 deg C以上の温度で加熱処理を施す。

**Claims**

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

成形助剤を含んだ多孔質ガラス成形体に対し塩素及び酸素を含有する雰囲気中で400~800 deg Cの範囲の温度で加熱処理を施しさらに塩素を含有する雰囲気中で800 deg C以上の温度で加熱処理を施すことを特徴とする石英系ガラスの製造方法。

**Specification**

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の目的】

【0002】

【産業上の利用分野】

この発明は光学用あるいは光通信用に用いる石英系ガラスの製造方法に関し特に成形助剤を用いて成形された多孔質ガラス成形体からの石英系ガラス製造方法に関する。

【0003】

【従来の技術】

石英系ガラスの製造方法としてシリカ粉末を成形し得られた多孔質ガラス成形体を透明ガラス化する方法が公知である。

この際に成形性を向上させるため母材粉末に成形助剤を添加して多孔質ガラス成形体を

(57) [Abstract]

[Objective]

manufacturing method of quartz-based glass which can acquire high purity quartz-based glass from porous glass molded article which formed making use of molding aid is offered makes the objective.

[Constitution]

When quartz glass is produced, in atmosphere which contains chlorine and oxygen vis-a-vis porous glass molded article which first includes molding aid, the heat treatment is administered with temperature of range of 400 - 800 deg C, furthermore in atmosphere which contains chlorine heat treatment is administered with temperature of 800 deg C or greater.

[Claim(s)]

[Claim 1]

manufacturing method of quartz-based glass where in atmosphere which contains chlorine and oxygen vis-a-vis porous glass molded article which includes molding aid, it administers heat treatment with temperature of range of 400 - 800 deg C, furthermore in atmosphere which contains chlorine administers heat treatment with the temperature of 800 deg C or greater and makes feature

[Description of the Invention]

[0001]

[objective of invention]

[0002]

[Field of Industrial Application]

This invention for optics or regards manufacturing method of quartz-based glass which is used for one for optical communication, it regards quartz-based glass production method from the porous glass molded article which formed making use of especially molding aid.

[0003]

[Prior Art]

As manufacturing method of quartz-based glass, silica powder method which porous glass molded article which forms, acquires transparent vitrification is done is public knowledge.

In this case, moldability adding molding aid to silica powder in order to improve, it forms it is done porous glass molded

成形するこ が一般的に行われている。

【0004】

この場合、多孔質 ガス成形体に含有される成形助剤を除去しなければならず、この様な成形助剤の除去(以下、脱脂 称する)は従来、酸素又は不活性 などの雰囲気で行われている。

そして、特に高純度の製品の製造において、脱脂の後、塩素雰囲気等で精製を行っている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

成形助剤を含む多孔質 ガス成形体の脱脂工程を、酸素又は不活性 雰囲気中で行っても、成形助剤及び粉末に含まれているアルカリ及びアルカリ土類金属、遷移金属等を除去することによって、これらの不純物が残存する。以下に示すような悪影響をもたらす。

【0006】

すなわち、アルカリ及びアルカリ土類金属、成形体のガラス化過程において結晶化を引き起こし、遷移金属、その金属自身が光の吸収ピークを有するために光の透過率を劣化してしまう。

そのため、高純度であることが必要とされる光導波路及び光学部品に使用する石英 ガスの製造に、脱脂工程の後に精製を行うのである。

【0007】

ところで、多孔質 ガス体の精製は、少なくとも 800 deg C 以上の温度で塩素 存在下で加熱処理を行うことが広く知られている。

しかしながら、成形助剤を含有した多孔質 ガス成形体において、多孔質 ガス体を構成する粒子の表面にも主に成形助剤に含まれる多量の不純物が付着しているため、直接 800 deg C を超える温度で精製した場合、表面の不純物が粒子内部に侵入してしまい、多孔質成形体を精製することが非常に困難 になってしまう。

【0008】

一方、多孔質 ガス成形体を塩化チオニール+酸素の雰囲気中、400 deg C で精製し、さらに 1000 deg C にて再度精製する方法が知られている(Grastech Ber 60 巻 4 号 125 - 132 ページ 1987 年)。

article generally.

[0004]

In this case, molding aid which is contained in porous glass molded article does not become if it does not remove, removal (Below, it names degreasing.) of this kind of molding aid, until recently, is done with oxygen or inert gas or other atmosphere.

And, at time of producing product of especially high purity, after degreasing, it refines with such as chlorine atmosphere.

[0005]

[Problems to be Solved by the Invention]

Doing degreasing step of porous glass molded article which includes molding aid, in oxygen or inert gas atmosphere, when for most part it is not possible to remove the alkali and alkaline earth metal, transition metal etc which are included in molding aid and silica powder these impurity remain, kind of adverse effect which is shown below is brought.

[0006]

namely, alkali and alkaline earth metal cause crystallization in vitrification process of molded article, the transition metal transmittance of light deteriorates because metal itself has absorption peak of light.

Because of that, it is a high purity and in production of quartz glass which is used for optical waveguide and optical component which are needed, it refines after degreasing step.

[0007]

By way, in refining porous glass article, with temperature of 800 deg C or greater the heat treatment is done at least under existing of chlorine gas, it is widely known.

But, because impurity of large amount which is included in molding aid mainly even in surface of silica particle which forms porous glass article regarding porous glass molded article which contains molding aid, has deposited, when it refined with temperature which directly exceeds 800 deg C impurity of surface invades particle internal, porous molded article is refined very becomes difficult.

[0008]

On one hand, porous glass molded article with 400 deg C in atmosphere of thionyl chloride+oxygen is refined, furthermore method which is refined for second time with 1000 deg C is known, (Grastech Ber Vol.60 4 number 125 - 132 page 1987 ).

しかしながら、この方法を採用しても、成形助剤を含んだ多孔質ガラス成形体から透明なガラスを得ることは非常に困難である。

【0009】

この発明はかかる事情に鑑みてなされたものであって、成形助剤を用いて成形された多孔質ガラス成形体から高純度石英系ガラスを得ることで、石英系ガラスの製造方法を提供することを目指す。

【0010】

【課題を解決するための手段】

この発明は上記課題を解決するために、成形助剤を含んだ多孔質ガラス成形体に対し、塩素及び酸素を含有する雰囲気中で 400~800 deg C の範囲の温度で加熱処理を施し、さらに塩素を含有する雰囲気中で 800 deg C 以上の温度で加熱処理を施すことを特徴とする石英系ガラスの製造方法を提供する。

【0011】

この発明ではまず第 1 工程として、多孔質ガラス成形体に対し塩素及び酸素を含有する雰囲気中で 400~800 deg C の範囲の温度で加熱処理を施すが、その理由以下のとおりである。

【0012】

すなわち、前述したように成形助剤を含んだ多孔質ガラス成形体を直接 800 deg C を超える温度で加熱処理を行った場合、塩素の混入の有無にかかわらず粒子表面に付着した不純物が粒子内部に侵入し、しかも成形体の気孔が一部閉じられ、その後の精製が効果的に行われず、400 deg C 未満で脱脂が不十分になってしまうからである。

なお、ここで雰囲気中に含有される塩素源として、塩素だけでなく塩化チオニール等、装置内で反応するものは、塩素が発生するものを用いることも可能である。

【0013】

次に第 2 工程として、400~800 deg C の範囲の温度で加熱処理された多孔質ガラス体に対し、塩素を含有する雰囲気中で 800 deg C 以上の温度で加熱処理を施す。

この工程は従来の精製工程に対応するものである。

【0014】

But, adopting this method, it is very difficult to obtain transparent glass from porous glass molded article which includes molding aid.

[0009]

As for this invention considering to situation which catches, being something which it is possible, it offers manufacturing method of quartz-based glass which can acquire high purity quartz-based glass from porous glass molded article which formed making use of the molding aid it makes objective.

[0010]

[Means to Solve the Problems]

manufacturing method of quartz-based glass where this invention in order to solve the above-mentioned problem, in atmosphere which contains chlorine and the oxygen vis-a-vis porous glass molded article which includes molding aid, administers the heat treatment with temperature of range of 400 - 800 deg C, furthermore in the atmosphere which contains chlorine administers heat treatment with temperature of 800 deg C or greater and makes feature is offered.

[0011]

With this invention, in atmosphere which contains chlorine and the oxygen as first step, vis-a-vis porous glass molded article first heat treatment is administered with temperature of range of 400 - 800 deg C, but there reason is as follows.

[0012]

As namely, mentioned earlier, porous glass molded article which includes molding aid when heat treatment was done with temperature which directly exceeds 800 deg C, impurity which deposits in particle surface regardless of presence or absence of mixture of chlorine to invade particle internal, furthermore air hole of molded article part to close and finish, after that refining in effective action, In addition because under 400 deg C degreasing becomes insufficient.

Furthermore, as chlorine source which here is contained in atmosphere not just chlorine gas, like thionyl chloride also it is possible to use those where chlorine gas occurs by reacting inside equipment.

[0013]

Next, in atmosphere which contains chlorine is done vis-a-vis the porous glass article which with temperature of range of 400 - 800 deg C as second step, heat treatment, heat treatment is administered with temperature of 800 deg C or greater.

This step is something which corresponds to conventional purification step.

[0014]



この発明でいう多孔質 ガス成形体は、~~純粋な~~粉末 ~~あるいは~~ ~~純粋な~~粉末に ~~シリコン~~アルミニウム ~~ボロン~~等のドーパントを添加した粉末などからなる石英系 ガス粉末を用いて ~~鑄込み~~押出し 加圧成形等の方法 シックスの分野で一般的に用いられる成形方法を用いて成形されたものである。

[0015]

また成形助剤は、成形性が困難である石英系粉末に成形性を付与する作用 ~~あるいは~~成形体の強度を上げる作用を有する添加物であり、粉末凝集体を1次粒子に分解する作用、成形型からの離型性を上げる作用、また粉末の表面の改質作用、界面張力を低下させる作用を有する物も含まれる。

[0016]

成形助剤の具体例として、~~ポリ~~ビニルアルコール ~~リ~~ポリビニル ~~ブチ~~アルコール ~~エチレ~~シグコール ~~メチルセル~~ロース ~~カル~~ボキメチルセルロース ~~エチルセル~~ロース ~~リグリ~~セ ン等、また ~~ア~~ク ~~ル~~酸 ~~オ~~ ~~ゴマ~~ ~~ス~~ ~~サ~~ ~~ア~~ ~~ン~~酸 ~~エチレ~~シグ ~~コ~~ ~~ル~~ ~~ト~~ ~~メチレ~~シグ ~~コ~~ ~~ル~~等の有機物、さらに ~~テ~~ ~~ト~~ ~~エ~~ ~~キ~~ ~~テ~~ ~~ニ~~ ~~ン~~等の金属アルコキッドなどがある。

しかし、これらに限られるものでなく他の物質を用いることもできる。

また、これらの添加量及び配合比についても特定範囲に限定されるものでなく成形方法により適宜設定される。

[0017]

[作用]

この発明において、まず酸素及び塩素を含む雰囲気中で400~800 deg Cの範囲の温度で加熱処理を行うことは、多孔質 ガス成形体の成形助剤を除去する。同時に、多孔質 ガス成形体を構成する成形助剤及び石英系 ガス粉末に含まれる不純物、特にアルカリ及びアルカリ土類金属、遷移金属等の除去が可能なる。

この場合に、特に成形体の石英系 ガス粉末粒子に付着しているこれら不純物を除去することが可能なる。

さらに、これら不純物、塩素を用いることで、石英系 ガス粉末粒子表面に付着することが可能であるばかりでなく、多孔質 ガス成形体表面に装置等から発生する不純物

As for porous glass molded article as it is called in this invention, it is something which formed making use of molding method which is used generally with the field of casting, extrusion, pressure molding or other ceramic making use of, so-called quartz-based glass powder such as powder which adds phosphorus, aluminum, boron or other dopant to pure silica powder or pure silica powder.

[0015]

In addition as for molding aid, intensity of action or molded article which grants moldability to quartz-based powder where moldability is difficult with additive which possesses action which improves, mold release property from action and mold which disassemble powder agglomerate in primary particle action or improvement action of surface of powder which improves, Also those which possess action which decreases are included the interfacial tension.

[0016]

As embodiment of molding aid, polyvinyl alcohol, polyvinyl butyral, polyethylene glycol, methylcellulose, carboxymethyl cellulose and ethyl cellulose, glycerine etc, in addition, acrylic acid oligomer, stearic acid, ethyleneglycol, tetramethylene glycol or other organic matter, furthermore there is a tetraethoxysilane or other metal alkoxide etc.

But, is not something which is limited to these and it is possible also to use other substance.

In addition, it is not something which is limited in certain range concerning these addition quantity and proportion, it is set appropriately by the molding method.

[0017]

[Working Principle]

At time of this inventing, when molding aid of porous glass molded article is removed first, by in atmosphere which contains oxygen and chlorine gas doing heat treatment with temperature of range of 400 - 800 deg C, becomes simultaneously, impurity, especially alkali and alkaline earth metal, transition metal or other removal which are included in molding aid and quartz-based glass powder which form porous glass molded article possible.

In this case, these impurity which have deposited in quartz-based glass powder particle of especially molded article are removed become possible.

Furthermore, by fact that chlorine is used, removes these impurity not only it is possible, impurity which in porous glass surface of molded article occurs from equipment etc deposits preventing becomes possible without depositing in

が付着するのを防止することも可能なる。

次いで、通常一般に行われている 800 deg C 以上の塩素含有雰囲気中での加熱処理を行うことは、より一層精製効果を向上させることが可能なる。

【0018】

【実施例】

以下、この発明の実施例について図面を参照して具体的に説明する。

ここで、一例として石英系ガラスとして高純度の光ファイバの製造方法について説明する。

【0019】

図1は石英系ガラス粉末から多孔質成形体を製造するための加圧成形装置を示す概略図である。

この装置は、高圧印加装置 11 内に被成形物を充填した成形ゴム型 13、その外側に取り付けられた支持筒 17 がセットされ、高圧印加装置 11 は、成形ゴム型の周囲に充填された滑油のような圧力媒体 15 を介して成形ゴム型 13 内の被成形物に圧力を与えてそれを加圧成形するものである。

なお、参照符号 19 は成形ゴム型 13 の下蓋、12 は上蓋であり、14 は圧力媒体出入口である。

【0020】

この装置を用いて以下のように多孔質ガラス成形体を成形した。

まず、成形ゴム型 13 内に、その中心にと、その周囲のクラッドの一部を有するガラスロッド 18 を設置した。

【0021】

ここで成形ゴム型 13 として、ニトリルゴム製で、内径が 50mmφ、長さ約 270mm のものを用いた。

なお、成形ゴム型 13 として、シリコンゴム製のものを使用することもできる。

また、ガラスロッド 18 として、気相法の一つである VAD 法で作製したものであって、クラッド/コアが約 3 で、外径 7.5mmφ、長さ約 260mm、比屈折率が約 0.35% のものを用いた。

quartz-based glass powder particle surface.

Next, further purification effect it improves it becomes possible by doing the heat treatment in chlorine-containing atmosphere of 800 deg C or greater which usually are done generally.

【0018】

[Working Example(s)]

Referring to drawing below, concerning Working Example of this invention, you explain concretely.

Here, as example you explain concerning manufacturing method of optical fiber of the high purity as quartz-based glass.

【0019】

Figure 1 is conceptual diagram which shows pressure molding device in order to produce porous molded article from quartz-based glass powder.

As for this equipment, inside high pressure imparting equipment 11 object being molded through pressurizing medium 15 like sliding oil to which support tube 17 which is installed information rubber type 13 which is filled and outside is set, is filled in periphery of formation rubber type by high pressure imparting equipment 11 giving the pressure to object being molded inside formation rubber type 13, that pressure molding it is something which is done.

Furthermore, as for reference number 19 as for lower cover, 12 of formation rubber type 13 with lid, as for 14 it is a pressurizing medium exit and entrance.

【0020】

Making use of this equipment like below porous glass molded article it formed.

First, inside formation rubber type 13, glass rod 18 which possesses the portion of cladding of core and periphery in center was installed.

【0021】

With nitrile rubber, internal diameter used those of 50 mm diameter, length approximately 270 mm here as formation rubber type 13.

Furthermore, it can also use those of silicone rubber make as formation rubber type 13.

In addition, being something which is produced with VAD method which is one of gas phase method as glass rod 18, cladding/core approximately 3, the outer diameter 7.5 mm diameter, length approximately 260 mm, ratio index of refraction used approximately 0.35% ones.

【0022】

多孔質 ガス成形体を成形するための粉末として平均粒径が約  $8\mu\text{m}$  の市販のカーボナート粉末を用いた。

この粉末に成形助剤としてのポリビニルアルコール(以下 PVA と記す) 純水を加え濃度約 60% のスラリーとした。

このスラリーを噴霧乾燥機を用い乾燥・造粒した。

この際の造粒粒子の平均粒径は約  $150\mu\text{m}$  であった。

また粒子中の成形助剤 PVA の濃度は重量% であった。

【0023】

このようにして得られたカーボナート粉末 16 を成形ゴム型に充填した。

この際に粉末 16 を均一に充填するために下蓋 19 に図示しない振動機で振動を与えながら充填した。

充填密度は約  $0.9\text{g}/\text{cm}^3$  であった。

充填後上蓋 12 を閉め成形ゴム型の外側に支持筒 17 を取り付け付けた。

この支持筒 17 内圧力を印加した際、圧力が径方向にのみ印加されるようにするためである。

【0024】

その後支持筒 17 が取り付けられた成形ゴム型 13 内に高圧印加装置 11 にセットした。

この場合に圧力媒体出入口 14 から圧力媒体 15 が侵入し成形ゴム型 13 に圧力が印加される。

成形条件として  $1.5\text{ton}/\text{cm}^2$  の圧力を 1 分間印加しその後約 20 分間かけて徐々に減圧した。

減圧終了後高圧印加装置 11 から支持筒 17 が取り付けられた成形ゴム型 13 を取り出し上蓋 12 を開いて多孔質 ガス成形体を取り出した。

図 2 に示すように多孔質 ガス成形体 21 がガラスロッド 18 の周囲に形成された。

多孔質 ガス成形体は亀裂・割れ・もちろん生じておらず当然のことながら中心のガラス

【0022】

average particle diameter used commercial silica powder of approximately  $8\mu\text{m}$  porous glass molded article as powder in order to form.

It made concentration approximately 60% slurry polyvinyl alcohol as molding aid in this powder (Below, PVA you inscribe.) with including pure water.

This slurry drying \*granulating was done making use of atomizing dryer.

In this case average particle diameter of granulating particle was approximately  $150\mu\text{m}$ .

In addition concentration of molding aid PVA in particle was 2 wt%.

【0023】

silica powder 16 which it acquires in this way it was filled information rubber type.

While in this case powder 16 in order to be filled in uniform giving vibration to lower cover 19 with unshown vibrator, it was filled.

packing density was approximately  $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ .

After being filled lid 12 was closed, support tube 17 was installed in outside of formation rubber type.

This support tube 17 occasion where imparting it does pressure, is in order pressure in only radial direction imparting to try to be done.

【0024】

After that, formation rubber type 13 where you can install support tube 17 was set to high pressure imparting equipment 11.

In this case, pressurizing medium 15 invades from pressurizing medium exit and entrance 14, pressure imparting is done in formation rubber type 13.

pressure of  $1.5\text{ton}/\text{cm}^2$  1 minute imparting it did molding condition, after that approximately 20 min applied and vacuum made slow.

After vacuum ending, from high pressure imparting equipment 11, formation rubber type 13 where you can install support tube 17 was removed, lid 12 was opened and porous glass molded article was removed.

As shown in Figure 2, porous glass molded article 21 was formed to periphery of glass rod 18.

As for crack, crack we did not occur of course in porous glass molded article, obvious thing, glass rod 18 of center

ロッド 18 も割れ 生じなかった。

得られた多孔質ガラス成形体の外径 約 40mmφであった。

【0025】

次に得られた多孔質ガラス成形体の成形助剤及び多孔質ガラス体粒子に含まれる不純物特に粉末の表面に付着しているアルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属を取り除くため加熱処理(脱脂工程)を行った。

この加熱処理は図 3 に示すように加熱炉 31 の炉心管 32 内をガスロッド 18 の周囲に形成された多孔質ガラス成形体 21 を挿入し、炉心管 32 を酸素及び窒素の混合ガス中に塩素ガスを酸素の流量の約 10%の流量で供給した雰囲気で行った。

なお、酸素、窒素の流量比は 1:4 した。

加熱条件は室温から 600 deg C まで 2 deg C/分の速度で昇温し、600 deg C で 5 時間保持した。

【0026】

この加熱処理が終了した後の多孔質ガラス体について別の炉を用いて精製ガラス化を行った。

この精製工程は He、Cl<sub>2</sub> 雰囲気中 1200 deg C の温度で行った。

次いで温度を 1600 deg C に上昇させて He 雰囲気中で透明ガラス化を行った。

【0027】

これら一連の工程により得られた光ファイバプリフォームは気泡及び亀裂認められなかった。

【0028】

この光ファイバプリフォームを通常の方法で線引きし、光ファイバを製造した。

得られた光ファイバの伝送損失は 0.36dB/km であり、気相法で作製したもの同等の特性を有していた。

【0029】

上記実施例で多孔質ガラス成形体を加圧成形法により形成した場合について示したが、これに限らず、鑄込み成形法及び押出し成形法で成形した場合であっても同様な加熱処理により同等な特性を有する光ファイバが得られた。

crack did not occur.

outer diameter of porous glass molded article which it acquires was approximately 40 mm diameter.

【0025】

In order next, to remove alkali metal, alkaline earth metal and transition metal which have deposited in molding aid of porous glass molded article which is acquired and surface of impurity, especially powder which is included in porous glass article particle, heat treatment (degreasing step) was done.

This heat treatment, as shown in Figure 3, inserted porous glass molded article 21 which was formed to glass rod 18 and periphery inside oven core tube 32 of furnace 31, oven core tube 32 in mixed gas of oxygen and nitrogen did chlorine gas in atmosphere which is supplied with approximately 10% flow of flow of oxygen.

Furthermore, flow ratio of oxygen and nitrogen 1: made 4.

From room temperature to 600 deg C temperature rise it did heating condition, with velocity of 2 deg C per minute, 5 hours kept with 600 deg C.

【0026】

After this heat treatment ends, concerning porous glass article refining, vitrification was done making use of another furnace.

It did this purification step, with temperature of 1200 deg C in He, Cl<sub>2</sub> atmosphere.

Next temperature rising in 1600 deg C, it did transparent vitrification in He atmosphere.

【0027】

As for gas bubble or crack it was not recognized in optical fiber preform which is acquired with these consecutive step.

【0028】

This optical fiber preform wire pulling it did to come with conventional method, optical fiber produced.

transport loss of optical fiber which it acquires with 0.36 dB/km, had had the characteristic which is equal to those which are produced with gas phase method.

【0029】

When with above-mentioned Working Example porous glass molded article was formed with the compression molding method, being attached, it showed, but with similar heat treatment possesses identical characteristic optical fiber which acquired even with when it formed with the casting method and extrusion molding method not just this.

また光ファイバに限らず、光導波路用基板あるいは石英ガス棒、パイプ等についても高純度のもの製造することができた。


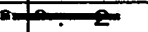
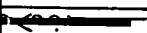
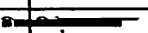


## 【0030】

比較のため加熱処理(脱脂)の際に塩素ガスを  
用いなかった以外上記実施例と同じ条件で光ファイバを作製した。

その結果得られた光ファイバの伝送損失は  
0.42dB/km 実施例の場合よりも損失は大きく  
なった。

この際の光ファイバのブフォーム含まれてい  
る不純物を実施例と比較した結果を以下に示  
す。

## 【0031】

	実施例	比較例		
	Working Example	Comparative Example		
Na				
Na	< 0.001	0.02		
Ca				
Ca	< 0.001	0.01		
F			単位: 重量ppm	)
Fe	< 0.005	0.01	unit: weight ppm	)

この結果から塩素を用いて多孔質ガス成形  
体を加熱処理(脱脂)することは、粒子に  
付着した不純物及び装置等からの汚染は  
発生する不純物が多孔質ガス成形体表面  
に付着することが防止され、その結果次工程  
で行う精製効果が向上したことが明白な  
った。

## 【0032】

次にこれも比較のため加熱処理(脱脂)にお  
ける温度を 400 deg C した以外実施例 同  
様の条件で光ファイバブフォームを作製した。

その結果、ブフォーム内に多数の気泡が認め  
られ、光ファイバを作ることができなかった。

## 【0033】

and extrusion molding method not just this.

In addition those of high purity are produced was possible  
not just optical fiber, concerning substrate or quartz glass rod  
pipe etc for optical waveguide.

## 【0030】

For comparing, besides chlorine gas is not used case of heat  
treatment (degreasing) optical fiber was produced with same  
condition as above-mentioned Working Example.

As a result transport loss of optical fiber which is acquired  
loss became large in comparison with 0.42 dB/km and in case  
of Working Example.

In this case result of comparing impurity which is included in  
preform in optical fiber with Working Example is shown  
below.

## 【0031】

porous glass molded article heat treatment is done from result,  
making use of chlorine impurity which occurs with pollution  
from impurity and equipment etc which deposit in particle  
(degreasing) with, deposits in porous glass surface of  
molded article to be prevented, as a result purification effect  
which is done with the next step improved became clear.

## 【0032】

Next, this for comparing, other than designating temperature  
in the heat treatment (degreasing) as 400 deg C optical fiber  
preform was produced with condition which is similar to  
Working Example.

As a result, it can recognize multiple gas bubble inside  
preform, makes the optical fiber it was not possible.

## 【0033】

## 【発明の効果】

この発明は、れば成形助剤を用いて成形された多孔質 ガス成形体から高純度石英系 ガスを得ること でる石英系 ガスの製造方法が提供される。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

石英系 ガス粉末からこの発明に用いられる多孔質成形体を製造するための加圧成形装置を示す概略図。

## 【図2】

ラ ガスロッドの周囲に多孔質 ガス成形体が形成された状態を示す図。

## 【図3】

この発明を実施するために用いられる多孔質 ガス成形体を加熱処理するための炉を示す模式図。

## 【符号の説明】

- 11
- 高圧印加装置
- 12
- 上蓋
- 13
- 成形ゴム型
- 14
- 圧力媒体出入口
- 15
- 圧力媒体
- 16
- ~~シリカ~~ 粉末
- 17
- 支持筒
- 18
- コアロッド
- 19
- 下蓋
- 21
- 多孔質 ガス成形体

## [Effects of the Invention]

manufacturing method of quartz-based glass which can acquire high purity quartz-based glass from porous glass molded article which formed according to this invention, making use of molding aid is offered.

## [Brief Explanation of the Drawing(s)]

## [Figure 1]

conceptual diagram, which shows pressure molding device in order to produce porous molded article which from quartz-based glass powder is used for this invention

## [Figure 2]

Figure which shows state where porous glass molded article was formed to the periphery of glass rod.

## [Figure 3]

schematic diagram, which shows furnace in order heat treatment to do porous glass molded article which is used in order to execute this invention

## [Explanation of Symbols in Drawings]

- 11
- high pressure imparting equipment
- 12
- lid
- 13
- Formation rubber type
- 14
- pressurizing medium exit and entrance
- 15
- pressurizing medium
- 16
- silica powder
- 17
- Support tube
- 18
- core rod
- 19
- Lower cover
- 21
- porous glass molded article

JP1993294658A

1993-11-9

31  
加熱炉

31  
furnace

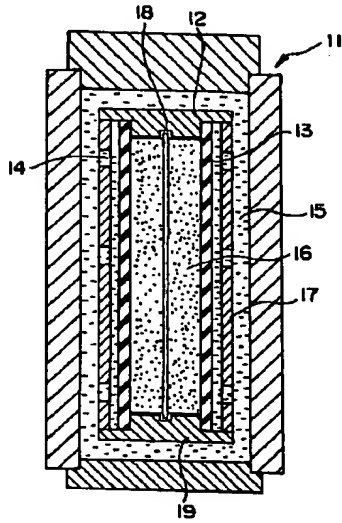
32  
炉心管

32  
oven core tube

Drawings

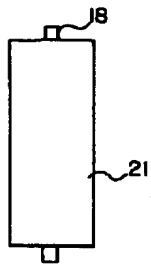
【図1】

[Figure 1]



【図2】

[Figure 2]



【図3】

[Figure 3]

